

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 196 28 342 C 2

51 Int. Cl.⁶:
B 41 M 5/00
D 21 H 19/58
D 21 H 13/28

21 Aktenzeichen: 196 28 342.6-45
22 Anmeldetag: 13. 7. 96
43 Offenlegungstag: 15. 1. 98
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 4. 3. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Sihi GmbH, 52355 Düren, DE

74 Vertreter:
Patentanwälte Sternagel & Fleischer, 51429
Bergisch Gladbach

72 Erfinder:
Niemöller, Axel, Dr., 52355 Düren, DE; Schäfer,
Manfred, 52351 Düren, DE; Liebler, Ralf, Dr., 52372
Kreuzau, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	44 46 551 C1
DE	30 18 342 A1
US	51 94 317
EP	05 75 644 A1

54 Aufzeichnungsmaterial und dessen Verwendung für den Tintenstrahldruck

57 Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahlverfahren mit wäßrigen Tinten mit einem synthetische Fasern enthaltenden Trägerpapier, das einen Anteil an Cellulosefasern von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% und einen Anteil an synthetischen Fasern von 40 Gew.-% bis 1 Gew.-% und einen Anteil an Bindemittel von 50 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerpapiere aufweist und das ein- oder beidseitig mit einer faserfreien porösen Aufzeichnungsschicht versehen ist, die 60 Gew.-% bis 95 Gew.-% feinteilige nicht verschmolzene thermoplastische Kunststoffpartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm bis 40 µm umfaßt, wobei ein daraus hergestellter selbsttragender Film nach ISO R527 eine Reißdehnung von über 5% und eine Reißfestigkeit von über 5 MPa aufweist, und der Rest aus filmbildenden Bindemittel, anorganischen Pigmenten und in derartigen Schichten üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen besteht; und das Aufzeichnungsmaterial nach Wärmeeinwirkung auf die Aufzeichnungsschicht und Ausbilden eines zusammenhängenden Filmes aus verschmolzenen oder zusammengeinterten Kunststoffpartikeln nach 1-wöchiger Lagerung bei 30°C in Wasser noch 80% des Durchreißwiderstandes des trockenen Papiere, gemessen nach DIN 53128, aufweist.

DE 196 28 342 C 2

DE 196 28 342 C 2



DE 196 28 342 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl Druck mit Papiercharakter, dessen auf die Aufzeichnungsschicht aufgetragene Druckbilder eine außergewöhnlich hohe Wasserfestigkeit und Lichtechtheit aufweisen.

5 In DE 30 18 342 A ist ein synthetisches Papier für den Tintenstrahl Druck beschrieben, das nach dem Bedrucken im Tintenstrahl Drucker durch Hitze einwirkung transparentisiert wird, um mehrfarbige Tintenstrahl aufzeichnungen mit hoher Aufzeichnungsdichte, guter Farbwiedergabe und hoher Wasserfestigkeit zu erhalten. Erst durch das nachträgliche Aufschmelzen wird der zunächst blaß erscheinende Ausdruck kontrastreich und wasserfest. Diese Art Papiere haben dann den Nachteil der geringen Opazität (hohe Transparenz). Diesen Nachteil versuchen die Erfinder durch zwei- oder 10 dreischichtige Papiere mit nicht transparentisierbarer opaker Schicht und transparentisierbarer äußerer Schicht(en), die aus Kunststoffasern bestehen, zu beseitigen. Faserhaltige Aufzeichnungsschichten ergeben jedoch immer ein unzureichendes Druckbild in Bezug auf definierte Tüpfeldurchmesser und Auslaufen der Tinte in der Aufzeichnungsoberfläche.

EP-A-01 64 196 offenbart eine Aufzeichnungsschicht für Tintenstrahlverfahren auf einem flächigen Basismaterial, das auch Papiere aus synthetischen Fasern beinhaltet, wobei die Schicht sowohl ein kationisches Polymer als auch ein 15 mehrwertiges Metallsalz zur Fixierung von wässrigen Tinten enthält. Zusätzlich können in einer solchen Schicht wasserpenetrierbare oder wasserquellbare Binder, wie z. B. Polyvinylalkohol sowie Pigmente, wie z. B. Calciumcarbonat, Kaolin, Harnstoff-Formaldehyd-Füllstoffe, enthalten sein. Die Wasserfestigkeit von durch Tintenstrahlverfahren aufgetragenen Aufzeichnungen ist durch die Auswahl der verwendeten Komponenten (PVA; mehrwertiges Metallsalz; kationisches Polymer) relativ gering, auch wenn der beschriebene Wasserfestigkeitstest (eine Minute eintauchen in Wasser, danach abtrocknen) positiv dargestellt wird. Ziel dieser Anmeldung war in erster Linie, ein schnelltrocknendes und stapelfähiges 20 (nicht ablegendes) Papier mit brillantem Aussehen der Aufzeichnungen herzustellen.

In DE 44 46 551 C1 ist ein wasserfestes Aufzeichnungsmaterial beschrieben, bestehend aus einem synthetischen Papier und einer wasserfest abgeordneten Pigmentschicht, die der Tintenaufnahme dient. Die Fixierung der anionischen Tintenfarbstoffe wird durch kationische Fixiermittel erreicht, so daß eine insgesamt wasserfeste Aufzeichnung erreicht 25 wird. Nachteil dieser Schichten ist die poröse Struktur der Beschichtung, die zu weiterer Aufnahme von Farbstoffen oder Fremdstoffen/Verunreinigungen fähig ist, sowie die geringe Lichtechtheit und Aktenbeständigkeit der Aufzeichnungen aufgrund der hohen inneren Oberfläche zur Absorption der Tintenfarbstoffe.

In EP 0575 644 B1 wird eine mikroporöse Beschichtung durch Ausbildung einer offenporigen Polymermatrix beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenzen des gewählten Polymers im Lösungsmittel (gemischt) oder durch Zusammensintern von einzelnen Polymerpartikeln beschrieben. Diese Beschichtung soll auch im Tintenstrahl Druck bedruckbar sein, 30 wobei die Beschichtung nach der Bedruckung durch Hitze, Druck oder Lösemittel transparentisiert werden kann und dabei die aufgenommenen Tintenfarbstoffe verkapselt werden. Ein Vorteil ist die nach der Transparentisierung vorhandene erhöhte Dauerhaftigkeit der Aufzeichnungen, insbesondere ein dauerhaftes Auflösungsvermögen. Die Herstellung derartiger Schichten ist äußerst schwierig, da Fällungsreaktionen von Polymeren bzw. ein Zusammensintern von Polymeren nur schwierig zu steuern sind.

In US-A-5,242,739 ist ein Transfermaterial für Stoffe beschrieben, das aus einem Papier, z. B., einem Latex-imprägnierten Papier, mit einer optionalen Trennschicht und mit einer Beschichtung aus thermoplastischem Polymerteilchen und einem filmbildenden Binder. Das Material wird zunächst von Hand beschrieben oder bemalt oder mittels mechanischen Druckern (Matrix-Druckern) bedruckt. Die Beschichtung kann dann mit dem Druckbild aus Textilien bei hoher 40 Temperatur z. B. durch Bügeln übertragen werden, ist also nicht fest mit dem Trägermaterial verbunden. Eine Eignung für Tintenstrahl Drucke ist nicht erwähnt.

In US-A-5,194,317 ist ein Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahl Druck mit einem transparenten Kunststoffilm als Trägermaterial und einer darauf aufgetragenen Aufzeichnungsschicht, die ein Bindemittel und Kunststoffperlen enthält, beschrieben. Die Druckschrift enthält keine Angaben zur Aufschmelzbarkeit der Aufzeichnungsschicht.

45 Für Anwendungen im Außenbereich oder im Sicherheitsbereich bei andauerndem Wasser-, Feuchte- und Lichteinfluß sind bisher bekannte Tintenstrahl papiere ohne weitere Verfahrensschritte, wie z. B. eine Überlaminierung mit Folie, nicht geeignet, da die Wasserfestigkeit der Basis papiere und der bedruckten Aufzeichnungsschicht nicht ausreichend sind. Gerade bei Anwendungen, wie z. B. Baupläne, Landkarten, Lagepläne, Etiketten, Schilder, Markierungen, Ausweise, Tickets, Wert papiere sind auch unter Wasser-, Feuchte und Lichteinfluß mechanisch stabile und uneingeschränkt 50 farbstabile Tintenstrahl Drucke gefordert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahl Druck zur Verfügung zu stellen, das für die beschriebenen Anwendungen geeignet ist und dabei jeder Art von Feuchte- oder Wassereinfluß sowie Lichteinfluß widersteht. Hierfür ist sowohl die mechanische Festigkeit des Trägerpapiers unter Wassereinfluß als auch die Wasser- und Lichtbeständigkeit des Tintenstrahlbildes gefordert. Weiterhin ist ein brillanter, kontrastreicher, farbiger 55 oder schwarzer Tintenstrahl Druck mit hoher Auflösung und sehr guter Randschärfe notwendig.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahlverfahren mit wässrigen Tinten mit einem synthetische Fasern enthaltenden Trägerpapier, das einen Anteil von Cellulosefasern von 10 Gew.% bis 90 Gew.% und einen Anteil an synthetischen Fasern von 40 Gew.% bis 1 Gew.% und einen Anteil an Bindemittel von 50 Gew.% bis 5 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerpapiers aufweist und das ein- oder 60 beidseitig mit einer faserfreien porösen Aufzeichnungsschicht versehen ist, die 60 Gew.% bis 95 Gew.-% feinteilige nicht verschmolzene thermoplastische Kunststoffpartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm bis 40 µm umfaßt, wobei ein daraus hergestellter selbsttragender Film nach ISO R527 eine Reißdehnung von über 5% und eine Reißfestigkeit von über 5 MPa aufweist, und der Rest aus filmbildenden Bindemitteln, anorganischen Pigmenten und in derartigen Schichten über dem Hilfs- und Zusatzstoffen besteht; und das Aufzeichnungsmaterial nach Wärmeeinwirkung 65 auf die Aufzeichnungsschicht und Ausbilden eines zusammenhängenden Filmes aus verschmolzenen oder zusammengeinterten Kunststoffpartikeln nach 1-wöchiger Lagerung bei 30°C in Wasser noch 80% des Durchreißwiderstandes des trockenen Papiers, gemessen nach DIN 53128, aufweist.

Die mittlere Teilchengröße der Kunststoffteilchen beträgt vorzugsweise 5 µm bis 20 µm.

Die Lösung der Aufgabe schließt die Verwendung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials zum Erzeugen beständiger ein oder mehrfarbiger Aufzeichnung auf dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial, durch Tintenstrahlverfahren und anschließendes Behandeln der bedruckten Aufzeichnungsschicht mit Wärme bei Temperaturen von 80–200°C, vorzugsweise 100°–180°C, um einen zusammenhängenden Film aus den verschmolzenen oder zusammen-

gesinterten Kunststoffpartikeln auszubilden, ein wobei die optische Dichte, gemessen nach DIN 4512, von den auf-

gebrachten farbigen Aufzeichnungen der Grundfarben nach einwöchiger Lagerung bei 30° in Wasser bezogen auf die Aus-

gangswerte nach der Wärmebehandlung noch mindestens 90% beträgt.
Vorzugsweise wird zusätzlich zur Wärme die Oberfläche der Aufzeichnungsschicht mit erhöhtem Druck beaufschlagt.
Vorzugsweise enthält das Trägerpapier neben den Cellulosefasern und dem (den) Bindemittel(n) noch Füllstoffe und/oder Pigmente, wobei sich durch deren Anwesenheit der Bindemittelanteil entsprechend verringert. Geeignete Pigmente sind Kaolin, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, TiO_2 . Der Pigment/Füllstoffgehalt kann 2,0 Gew.-% bis 30 Gew.-% betragen. Die Naßfestigkeit des Trägerpapiers kann durch Mitverwendung von Vernetzungsmitteln für das Bindemittel und/oder Naßfestmittel entsprechend den Erfordernissen eingestellt werden. Bevorzugte Bindemittel sind Polyvinylacetat, Polyvinylacetatcopolymere, Styrol/Butadiencopolymere, Styrol/Butadien/Acrylnitrilterpolymere, Styrol/(Meth)acrylatcopolymere, (Meth)acrylpolymere, Ethylen/(Meth)acrylsäurecopolymere Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Stärke, Stärkederivate, Kasein oder Mischungen derselben. Derartige filmbildende Polymere sind kommerziell erhältlich.

Als Vernetzungsmittel können beispielsweise Melamin-Formaldehydharze oder Harnstoff-Formaldehydharze verwendet werden. Das Trägerpapier wird auf üblichen Papiermaschinen nach bekannten Verfahren hergestellt und vorzugsweise in der Leimpresse und/oder durch nachträgliche Beschichtung in einer üblichen Beschichtungsmaschine mit dem Bindemittel versehen. Als synthetische Fasern können z. B. Polyamidfasern, Polyesterfasern, Viskosefasern, Polyethylenfasern oder Mischungen derselben im Trägerpapier enthalten sein. Das Flächengewicht des Trägerpapiers kann 50 g/m² bis 300 g/m², vorzugsweise 80 g/m² bis 200 g/m² betragen.

Durch das nachträgliche vollflächige Aufbringen des Bindemittels kann auch erreicht werden, daß das beschichtete bzw. imprägnierte Trägerpapier nicht oder nur sehr langsam Wasser aufnimmt. Es ist besonders vorteilhaft, wenn eine solche Beschichtung vor dem Aufbringen der porösen, verfilmbaren, faserfreien Aufzeichnungsschicht aufgebracht wird. Diese Beschichtung bzw. Imprägnierung des Trägerpapiers verhindert dann, daß auf die poröse Aufzeichnungsschicht beim Bedrucken aufgetragene Tintenfarbstoffe bis ins Trägerpapier eindringen können und damit bei der nachfolgenden Hitze- und eventuellen Druckbehandlung nicht in der Aufzeichnungsschicht fixiert werden.

Wegen der geringen Aufnahmefähigkeit des Trägerpapiers für wäßrige Tinten ergibt ein direkter Druck mittels eines Tintenstrahl Druckers ein schlecht trocknendes und verlaufenes, nicht wasserfestes Bild. Das Trägerpapier selbst weist eine ausgezeichnete Naßfestigkeit auf, was sich durch einen hohen Weiterreißwiderstand in vollständig nassem Zustand ausdrückt.

Auf dieses Trägerpapier wird deshalb einseitig oder beidseitig eine poröse Aufzeichnungsschicht aufgebracht, die die im Tintenstrahlverfahren aufgetragene Tinte schnell aufnehmen kann und randscharfe und gut aufgelöste Bilder/Ausdrucke ergibt. Diese Beschichtung enthält zu 60% bis 95% feinteilige hydrophobe thermoplastische Kunststoffpartikel mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 1 µm und 40 µm, bevorzugt 5 bis 20 µm. Weiterhin enthält diese Beschichtung ein oder mehrere filmbildende Bindemittel sowie weitere übliche Hilfsstoffe wie z. B. Benetzungshilfsmittel, Entschäumer, anorganische Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe, UV-Absorber, Weichmacher, Antioxidantien. Die zunächst poröse Aufzeichnungsschicht wird aus einer wässrigen oder Lösemittel enthaltenden Beschichtungszusammensetzung durch Aufbringen auf das Trägerpapier und Trocknen bei Temperaturen in der Aufzeichnungsschicht unterhalb der Erweichungstemperatur der thermoplastischen Kunststoffartikel ausgebildet. Die Kunststoffpartikel lassen sich jedoch durch Einwirkung von Wärme und ggfs. Druck auf die Aufzeichnungsschicht zu einem zusammenhängenden Film verschmelzen oder zusammensintern. Dabei wird die poröse Struktur der Aufzeichnungsschicht weitgehend zerstört und es bildet sich ein Film aus den thermoplastischen Kunststoffteilchen (organischen Pigmentteilchen) aus, in dem die weiteren Bestandteile der Schicht und die aufgetragenen Tintenfarbstoffe eingeschlossen und damit fixiert werden.

Überraschend wurde gefunden, daß die Kombination des speziellen Papiers, das synthetische Fasern enthält, mit Aufzeichnungsschichten basierend auf thermoplastischen organischen Pigmenten nach Bedruckung und Hitze/Druckbehandlung zu einem abriebfesten und außerordentlich wasserfesten Aufzeichnungsmaterial führt, das auch z. B. nach 1-wöchiger Lagerung in Wasser seine Festigkeit behält und die aufgetragene Bildinformation abriebfest ist und nahezu ohne Verlust an Kontrast bei Einwirkung von Wasser bleibt. Weiterhin weisen die so erhaltenen Aufzeichnungen im Gegensatz zu bisher bekannten Tintenstrahl drucken und dem unverfilmten bedruckten Material eine extrem erhöhte Lichtbeständigkeit auf.

Die auf dem synthetischen Basispapier ausgebildete poröse Aufzeichnungsschicht ermöglicht schnelle Tintenaufnahme und die Fixierung der in der Druckfarbe (Tinte) enthaltenen Farbstoffe. Weiterhin muß die Aufzeichnungsschicht vor und insbesondere nach ihrer Verfilmung auf dem Basispapier gut haften, sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand. Die Aufzeichnungsschicht selbst muß in sich eine genügend hohe Kohäsion aufweisen, so daß mäßige mechanische Beanspruchung durch Knicken, Falten, Falzen oder Reiben, z. B. beim Druckprozeß, nicht zu einer Beschädigung der Schicht bzw. des Druckbildes führt. Nach der Verfilmung darf die Aufzeichnungsschicht auch bei hohen Beanspruchungen nicht beschädigt werden.

Um die gute Aufnahmefähigkeit für wäßrige Tinten zu gewährleisten, wird in der Aufzeichnungsschicht bevorzugt ein hydrophobes thermoplastisches Pigment, das eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 µm und 30 µm, bevorzugt 5 bis 20 µm, aufweist, verwendet. Die einzelnen Polymerteilchen können dabei kugelförmig oder hohlkugelförmig sein, bevorzugt besteht das Pigment aus irregulär geformten Teilchen. Der Schmelzpunkt des für die Teilchen verwendeten Polymers sollte zwischen 80°C und 200°C, bevorzugt zwischen 100°C und 160°C liegen. Liegt er darunter ist eine Beschichtung der Polymerteilchen aus einer Suspension/Emulsion nicht möglich ohne die Teilchen beim Ausbilden der Schicht vorzeitig aufzuschmelzen und aneinanderzubinden, liegt der Schmelzpunkt höher, ist der nach dem Drucken durchzuführende Behandlungsschritt oft nicht ohne Zersetzung der Beschichtung oder des Trägermaterials möglich. Die

Teilchengrößenverteilung der Pigmente kann breit oder eng sein; wichtig für die Auswahl ist das genügende Tintenaufnahmevermögen der Beschichtung aufgrund ihrer Porosität. Hierfür sind insbesondere poröse thermoplastische Pigmente mit einem hohen Hohlraumvolumen von Vorteil wie sie bei der Fällung von von Polymeren aus Lösung gewonnen werden können.

Als Polymere für das thermoplastische Pigment können wasserunlösliche Homopolymere oder Copolymere der folgenden Verbindungsklassen verwendet werden: Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Cellulosederivate, Stärkederivate, Polyepoxide verwendet werden. Wichtig für die Auswahl eines geeigneten thermoplastischen Pigmentes ist das Vorhandensein von definierten Teilchen mit vorgegebener Größe und Gestalt, um möglichst hochporöse Beschichtungen zur schnellen Tintenaufnahme zu erhalten. Dabei ist es vorteilhaft, Teilchen zu verwenden, wie sie z. B. beim mechanischen Zerkleinern, z. B. Mahlen, von Polymeren gewonnen werden können oder beim Füllen von Polymeren aus Lösung entstehen. Die getrocknete Beschichtung sollte daher eine Porosität von mindestens 0,2 ml/g aufweisen, die durch die gravimetrische Aufnahme von Wasser innerhalb von 1 min an getrocknetem Beschichtungsmaterial zu bestimmen ist. Die mittlere Teilchengröße der thermoplastischen Pigmente sollte zwischen 0,5 und 40 μm liegen, bevorzugt zwischen 5 μm und 20 μm , um optimale Trocknung beim Bedrucken, Kantenschärfe und hohe Auflösung zu gewährleisten. Schichten mit kleineren Pigmentteilchen trocknen schlechter, Schichten mit mittlerer Teilchengröße von über 40 μm sind rau und ergeben keine kantenschärpen Bilder.

Die mechanischen Eigenschaften der thermoplastischen Pigmente bestimmen im wesentlichen die Eigenschaften der verfilmten Schicht. Ein aus dem thermoplastischen Pigment hergestellter selbsttragender Film hat deshalb bevorzugt eine Reißdehnung von über 5%, insbesondere über 20% und eine Reißfestigkeit von über 5 MPa (ISO R 527). Damit erreicht man nach dem Verfilmen eine mechanisch stabile, flexible Aufzeichnungsschicht auf dem Basispapier.

Um eine vor dem Verfilmen abriebbeständige Aufzeichnungsschicht zu erhalten, ist es notwendig, ein Bindemittel für das thermoplastische Pigment auszuwählen, das nach der Trocknung der in der Regel wäßrigen Beschichtungszusammensetzung die Pigmentteilchen auf dem Trägerpapier fixiert, ohne die Porosität der Schicht zu stark herabzusetzen. Als besonders geeignet für diesen Zweck haben sich Kunststoffdispersionen, wie z. B. Vinylacetat-homo- oder Copolymerisate, Acrylat-(Co)polymerisate, Styrol-Butadien-Copolymerisate, Ethylen- oder Vinylchloridcopolymerisate, Polyurethandispersionen erwiesen. Um die Flexibilität der Schicht und die Haftung zum Papier zu gewährleisten, werden bevorzugt Dispersionen mit einer Mindestfilmbildungstemperatur zwischen -20°C und $+50^{\circ}\text{C}$, bevorzugt zwischen -10°C und $+20^{\circ}\text{C}$ eingesetzt.

Weiterhin können wasserlösliche Binder, wie z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, Polyacrylamid, Kasein, wasser- oder ammoniaklösliche Polyacrylate oder Polymethacrylate sowie deren Copolymere, z. B. mit Styrol, Cellulosederivate wie Celluloseäther, Carboxymethylcellulose eingesetzt werden. Um die Festigkeit weiter zu erhöhen, können Vernetzungshilfsmittel in die Beschichtungslösung eingearbeitet werden, die beim Trocknen der Schicht abreagieren. Geeignete Substanzen finden sich unter Harnstoff- oder Melamin-Formaldehydharzen, Aziridinen, multifunktionellen Isocyanaten, Borsäure (für PVA).

Als Hilfsmittel in der Schicht können weiterhin optische Aufheller, Netzmittel, weitere Pigmente in kleinen Mengen, z. B. Kieselsäure, Aluminiumhydroxide oder -oxide, Kaolin, Calciumcarbonat, sowie Farbstoffe für eingefärbte Papiere, Haftvermittler, Entschäumer, Verdickungsmittel, Dispergierhilfsmittel vorhanden sein. Um den Schmelzpunkt; die Erweichungstemperatur und das Fließverhalten des thermoplastischen Pigmentes zu beeinflussen, kann weiterhin ein Weichmacher mit verwendet werden. Geeignete Weichmacher gibt es für fast alle Polymeren, z. B. Phthalatester, Fettsäureester.

Der Einsatz von Hilfsstoffen zur Fixierung der anionischen Tintenfarbstoffe ist möglich, jedoch nicht bevorzugt. Die üblicherweise eingesetzten kationischen Polymere zur Fixierung der anionischen Farbstoffe, wie z. B. kationische Acrylate, Acrylamide, Polydiallyldimethylamin-chlorid, Polyallylamin, Polydiallylamin und Polyimin verschlechtern in der Regel die Lichtechtheit. Der Einsatz derartiger Verbindungen muß deshalb auf ihre Auswirkungen bez. Lichtechtheit der Tintenfarbstoffe überprüft werden.

Die Tintenabsorptionsschicht wird durch Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung mit Hilfe von üblichen Beschichtungsverfahren, z. B. mit Walzenauftrag und Luftbürsten- oder Rolltrakeldosierung, bevorzugt aus wäßriger Dispersion, auf das synthetische Papier aufgebracht und mit Heißluft getrocknet. Die Auftragsmenge der getrockneten Beschichtungszusammensetzung beträgt zwischen 10 und 50 g/m^2 , bevorzugt 15 bis 30 g/m^2 . Diese Auftragsmenge ist notwendig, um die Tintenflüssigkeit beim Druck schnell in der Beschichtung aufnehmen zu können und damit ein Verlaufen der Bildlinien zu verhindern. Je nach später zu verwendendem Drucker und Tintenmenge kann das Auftragsgewicht der Aufzeichnungsschicht variieren.

Die Tintenabsorptionsschicht der vorliegenden Erfindung haftet ausreichend an dem synthetischen Basispapier und weist vor dem Verfilmen eine gute Kohäsion sowie Flexibilität auf, so daß sie mechanischen Beanspruchungen standhält. Nach der Verfilmung steigt die Belastbarkeit, so daß sie sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand mechanisch nur außerordentlich schwer zu beschädigen ist. Dies ist z. B. bei allen Anwendungen notwendig, bei denen Fälschungssicherheit, Urkundensicherheit etc. gewährleistet werden muß.

Nach der Bedruckung mittels Tintenstrahlendruck wird das Papier auf eine Temperatur oberhalb der Schmelzpunktes/Erweichungspunktes des verwendeten thermoplastischen Pigmentes gebracht, wobei die Porenstruktur der Beschichtung zerstört wird und ein thermoplastischer Film ausgebildet wird, der die verwendeten Hilfsstoffe und die aufgetragenen Tintenfarbstoffe enthält. Durch diese Nachbehandlung des Druckes wird erreicht, daß die Tintenfarbstoffe gegen Einfluß von Wasser unempfindlich werden. Dies gilt sowohl für in üblichen wäßrigen Tintenstrahlinten verwendete wasserlösliche, meist anionischen Farbstoffe als auch für Pigmentfarbstoffe. Überraschend wurden weiterhin gefunden, daß die Lichtbeständigkeit der hitzebehandelten Drucke insbesondere bei Verwendung von löslichen Farbstoffen extrem ansteigt. Die Ausbildung eines Kunststofffilmes aus der das thermoplastische Pigment enthaltenden Schicht kann durch zusätzlichen Einfluß von Druck beschleunigt und vervollständigt werden.

Geeignete Methoden zur Verfilmung stehen zur Verfügung, z. B. IR-Bestrahlung, Heizpressen, Bügeleisen, beheizbare

Walzen oder Fixiereinrichtungen, wie sie in Kopierern oder Heißlaminiervorrichtungen zu finden sind.

Durch die Verfilmung wird die Oberfläche wasserabstoßend und kann deshalb keine weitere Tinte mehr aufnehmen. Dies trägt zur hohen Fälschungssicherheit der Ausdrucke bei. Weiterhin erübrigt sich in der Regel, eine Laminierfolie zum Schutz über den Druck aufzubringen. Dies hat enorme Verfahrens- sowie Kostenvorteile.

Das beschichtete Papier weist auch einen hohen Widerstand gegen mechanische Beanspruchung auf, d. h. ein Einreißen und Zerreißen des Papiers ist sowohl im trockenen als auch nassen Zustand nur mit hohem Kraftaufwand möglich. Insbesondere weist das Papier im völlig durchnässten Zustand über 80% des Durchreißwiderstandes des trockenen Papiers, gemessen nach DIN 53128, auf.

Das in der vorliegenden Erfindung beschriebene Papier kann mit handelsüblichen Tintenstrahldruckern mit einem kontrastreichen, bei Farbdruckern farbigen, kantenscharfen Bild mit hoher Auflösung bedruckt werden. Das Papier nimmt dabei die meist wäßrige oder überwiegend wäßrige Tinte schnell in der Beschichtung auf und ist kurz nach dem Ausdruck trocken und wischfest. Geeignete Drucker sind z. B. Drucker, die mit wäßrigen Tinten nach dem Tropfdüsen-spritz-Prinzip, dem Piezoprinzip oder dem kontinuierlichen Tintenspritz-Verfahren arbeiten, wie sie in verschiedenen Varianten z. B. von den Firmen Canon, Epson, Hewlett Packard, Iris, Lexmark, Encad u. a. angeboten werden. Sowohl kleinformatige (DIN A3 und A4) als auch großformatige Ausdrucke, z. B. auf Rollen für Poster, sind möglich. Die in den o. g. Druckern verwendeten Tinten enthalten in der Regel neben Wasser und anionischen Farbstoffen weitere Hilfsstoffe, wie z. B. Hochsieder (Glykole, NMP), Netzmittel.

Das Druckbild ist nach der Hitzebehandlung äußerst knick-, falt-, falz- und kratzbeständig sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand, so daß die Bildinformation auch unter extremen Umweltbedingungen uneingeschränkt erhalten bleibt. Bevorzugt werden Tinten für die Bebilderung gewählt, die eine hohe Lichtbeständigkeit auch gegen UV-Licht aufweisen. Aufgrund der Fixierung der Farbstoffe und der Wasserfestigkeit der Beschichtung selbst übersteht das Material auch lange Einwirkung von Wasser. So nimmt die Farbtintensität (Kontrast) des Druckbildes innerhalb von 1 Woche Lagerung in Wasser von 30°C nicht oder nur geringfügig ab. Auf jeden Fall ist die Farbstabilität unter diesen Bedingungen so gut, daß nach dieser Behandlung die optische Dichte von Farbflächen der Grundfarben Schwarz, Cyan, Magenta, Gelb, Blau, Rot, Grün bezogen auf die Ausgangswerte noch mindestens 90% beträgt.

Durch die Verfilmung steigt die Lichtbeständigkeit von Tintenfarbstoffen. Insbesondere bei wasserlöslichen Farbstoffen ist ein Anstieg der Lichtechtheit um den Faktor von 2 oder mehr festzustellen, der sich aus dem Quotient der Belichtungszeiten mit UV-Licht errechnen läßt bis zu dem Zeitpunkt, zu dem eine ausgedruckte Farbfläche nur noch 90% der optischen Dichte des frischen Druckes aufweist.

Die in dieser Anmeldung beschriebenen Papiere eignen sich für Einsatzzwecke, bei denen höchste Beanspruchungen auftreten, insbesondere in Zusammenhang mit Feuchte oder Wasser bzw. Lichteinfluß. So können z. B. aus den Papieren Baupläne, Landkarten, Lagepläne, Poster, Etiketten, Fahnen, Flaggen, Schilder, Markierungen, Ausweise, Tickets, Wertpapiere erstellt werden, die nach der Bedruckung und Verfilmung unter allen Bedingungen sehr hohe mechanische Festigkeit und ein unzerstörbares, gegen Umwelteinflüsse weitgehend stabiles Druckbild aufweisen. Insbesondere bei Sicherheitspapieren können zusätzlich Sicherheitsmerkmale ein- oder aufgebracht werden, wie z. B. fluoreszierende Drucke oder Fasern, Magnetstreifen, Laminierfolien und RF-Schaltungen.

Testmethoden

Fortreißfestigkeit des nassen Papiers und Beständigkeit des Druckbildes

Auf das erfindungsgemäße Tintenstrahlpapier wird mittels eines Tintenstrahldruckers ein Testbild aufgebracht, das insbesondere größere Farbflächen aller Grundfarben (cyan, magenta, gelb und schwarz) sowie der binären Mischfarben (blau, grün, rot) enthält. 10 min nach Erstellen des Testbildes wird die Aufzeichnungsschicht mittels einer Heizpresse verfilmt. Nach dem Abkühlen wird das Aufzeichnungsblatt vollständig in 30°C Wasser für 1 Woche eingetaucht. Nach dieser Lagerzeit wird die mechanische Festigkeit des Papiers in Längs- und Querrichtung im nassen Zustand nach DIN 53128 bestimmt (Durchreißwiderstand). Ebenso wird der Durchreißwiderstand des trockenen bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte klimatisierten Papiers bestimmt.

Weiterhin wird das 1 Woche in Wasser gelagerte Papier in einem Trockenschrank bei 80°C für 5 min getrocknet. Danach wird, wie schon direkt nach der Verfilmung des Testausdruckes, die optische Dichte jeder Farbfläche mittels eines Densitometers der Fa. MacBeth vom Typ RD 920 nach DIN 4512 bestimmt. Der prozentuale Restwert der optischen Dichte, berechnet aus den Messungen vor und nach Wasserlagerung des jeweiligen Farbfeldes, ist ein Maß für die Veränderung der bedruckten Flächen und für die Fixierung der Farbstoffe der Tintenstrahlrinten. Die Farbe Schwarz, Rot, Grün und Blau wurden ohne Filter, die Farben Gelb, Magenta und Cyan mit den entsprechenden Filtern densitometrisch vermessen.

Die Lichtbeständigkeit wird mittels eines UV-Schnellbewitterungsgerätes (Suntester® der Fa. Haereus) bestimmt. Hierfür werden die oben beschriebenen Farbflächen der vier Grundfarben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb belichtet und regelmäßig mit dem oben angegebenen Densitometer mit Farbfiltern ausgemessen. Die graphische Auftragung der Meßwerte in Abhängigkeit von der Zeit erlaubt dann die Beurteilung der Farbstabilität unter UV-Licht, z. B. durch die Verlängerung der Zeit bis zum Abfall der Meßwerte auf 90% des Ausgangsmeßwertes.

Beispiel 1

Ein handelsübliches synthetisches Papier von 200 g/m² bestehend aus 18% Zellstoffasern, 33% synthetischen Fasern, 18% Bindemitteln, 28% Pigmenten und Hilfsmitteln wird mit folgender Beschichtungsmasse zu 40 g/m² Auftragsge-



DE 196 28 342 C 2

wicht (fest) mittels eines Rollrakels beschichtet und in einem Trockenschrank bei 100°C 5 Minuten getrocknet:

	Wasser	40,0 g
	Styrol-Acrylat-Hohlkörper-Dispersion mittlere Teilchengröße 1,05 µm; 25%ig	85,0 g
5	handelsüblicher Polyvinylalkohol	2,0 g
	Ammoniak (25%-ig)	1,5 g
	Polyethylenglykol Molmasse 400 g/mol	2,0 g
	handelsübliches Netzmittel	0,5 g

- 10 Die Beschichtungsmasse hat einen Feststoffgehalt von ca. 19 Gew.-% und einen pH-Wert von 7,5. Sie enthält 84% thermoplastisches Pigment bezogen auf die Festsubstanz.

Das so beschichtete, matte Papier wird mit einem Testausdruck mittels eines Tintenstrahldruckers Novajet III der Fa. Encad mit handelsüblichen Tintenpatronen der Fa. American Inkjet Corp. bedruckt und die Beschichtung bei 140°C mittels einer Heizpresse innerhalb von 30 s verfilmt. Der nun glänzende Ausdruck zeigt nach dieser Behandlung ein kontrastreiches, kantenscharfes, hochaufgelöstes Bild. Er besitzt eine außergewöhnlich hohe Wasserfestigkeit: das 1 Woche in Wasser bei 30 °C gelagerte bebilderte Papier hat einen Durchreißwiderstand von längs 3,8 N und quer von 4,0 N gegenüber längs 2,1 N und quer 2,7 N im trockenen Zustand.

Die Farbflächen zeigen durch die Wasserbehandlung keine/oder nur sehr geringe Farbveränderungen gegenüber den Ausgangsfarbwerten (Tab. 1)

- 20 Die Lichtechtheit der bedruckten Stellen ist gegenüber dem unverfilmten Material um mindestens den Faktor 2 (s. Tab 2) erhöht. Nach der Verfilmung ist auch nach 200 h unter UV-Bestrahlung kaum eine Veränderung eines Druckes erkennbar.

Beispiel 2

25 Ein handelsübliches synthetisches Papier von 140 g/m² bestehend aus 61% Zellstoffasern, 4% synthetischen Fasern, 12% synthetischen Bindemitteln und Hilfsmitteln, das mit Kunststoffdispersion bestehend aus Styrol-Butadien-Copolymer beidseitig mit ca. 5 g/m² vorbeschichtet ist, wird mit folgender Beschichtungsmasse zu 35 g/m² Auftragsgewicht (fest) mittels eines Rollrakels beschichtet und in einem Trockenschrank bei 100°C 5 Minuten getrocknet:

30	Wasser	156,0 g
	gefälltes Copolyamid mit Schmelzpunkt 140°C mittlere Teilchengröße 15 µm	68,0 g
	Kunststoffdispersion aus Vinylacetat-Copolymer mit Mindestfilmbildungstemperatur von 5°C, mit mittlerer Teilchengröße 0,1 µm	18,4 g
35	Verdickungshilfsmittel Polyacrylat (25%-ig)	4,0 g
	Ammoniak (25%-ig)	3,5 g
	Weichmacher, N-n-Butylbenzolsulfonamid	7,0 g
	handelsübliches Netzmittel	1,5 g

- 40 Die Beschichtungsmasse hat einen Feststoffgehalt von ca. 33 Gew.-% und einen pH-Wert von 8,5. Sie enthält 78% thermoplastisches Pigment bezogen auf die Festsubstanz.

Das so beschichtete, matte Papier wird mit einem Testausdruck mittels eines Tintenstrahldruckers Novajet III der Fa. Encad mit handelsüblichen Tintenpatronen der Fa. American Inkjet Corp. bedruckt und die Beschichtung bei 160°C mittels einer Heizpresse innerhalb von 1 Minute verfilmt. Der nun glänzende Ausdruck zeigt nach dieser Behandlung ein kontrastreiches, kantenscharfes, hochaufgelöstes Bild. Er besitzt eine außergewöhnlich hohe Wasserfestigkeit: das 1 Woche in Wasser bei 30 °C gelagerte bebilderte Papier hat einen Durchreißwiderstand von längs 4,0 N und quer von 4,2 N gegenüber längs 2,4 N und quer 2,8 N im trockenen Zustand.

Die Farbflächen zeigen durch die Wasserbehandlung keinen oder nur sehr geringe Farbveränderungen gegenüber den Ausgangsfarbwerten (Tab. 1) Die UV-Beständigkeit der Farbflächen ist ausgezeichnet. Auch nach über 200 h hat sich das Druckbild nahezu nicht verändert (Tab. 2)

Vergleichsbeispiel

Das Papier aus Beispiel 1 wird beschichtet und bedruckt wie dort beschrieben. Die Beständigkeit gegen Wasser und UV-Licht wird jedoch in unverfilmten Zustand (ohne Hitzebehandlung) durchgeführt. Die Wasserbeständigkeit der Drucke (Tab. 3) ist ungenügend, da die Tintenfarbstoffe aus der porösen, bedruckten Schicht stark herausgelöst werden. Weiterhin ist die Beschichtung des synthetischen Papiers im nassen Zustand leicht mechanisch zu beschädigen, so daß das Druckbild zerstört wird. Die Lichtbeständigkeit ist schlecht; unter UV-Bestrahlung verblassen die Farben sehr schnell (Tab. 2)

DE 196 28 342 C 2

Tabelle 1

Prozentualer Restwert der optischen Dichte nach Lagerung für 1 Woche in Wasser bei 30°C in %

Beispiel	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb	Blau	Rot	Grün
1	96	98	93	99	100	98	97
2	92	94	99	94	93	96	98
Vergleich	20	36	41	67	45	56	41

5 Beispiel 1

Zeit im SUN-TESTER	Optische Dichte (Macbeth - Densitometer RD 920)			
	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb
10 0 Stunden	1,53	1,36	1,21	1,06
72 Stunden	1,54	1,33	1,18	1,06
144 Stunden	1,52	1,3	1,12	1,05
15 216 Stunden	1,48	1,29	1,1	1,03

20

Beispiel 2

Zeit im SUN-TESTER	Optische Dichte (Macbeth - Densitometer RD 920)			
	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb
25 0 Stunden	1,57	1,54	1,53	1,43
72 Stunden	1,53	1,54	1,51	1,42
30 144 Stunden	1,45	1,48	1,42	1,41
216 Stunden	1,43	1,43	1,31	1,41

35

Vergleichsbeispiel

Zeit im SUN-TESTER	Optische Dichte (Macbeth - Densitometer RD 920)			
	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb
40 0 Stunden	1,53	1,36	1,21	1,06
45 72 Stunden	1,28	1,26	0,65	0,87
144 Stunden	1,15	1,21	0,37	0,74
216 Stunden	1,04	1,19	0,27	0,6

50

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahlverfahren mit wäßrigen Tinten mit einem synthetische Fasern enthaltenden Trägerpapier, das einen Anteil an Cellulosefasern von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% und einen Anteil an synthetischen Fasern von 40 Gew.-% bis 1 Gew.-% und einen Anteil an Bindemittel von 50 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerpapiers aufweist und das ein- oder beidseitig mit einer faserfreien porösen Aufzeichnungsschicht versehen ist, die 60 Gew.-% bis 95 Gew.-% feinteilige nicht verschmolzene thermoplastische Kunststoffpartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm bis 40 µm umfaßt, wobei ein daraus hergestellter selbsttragender Film nach ISO R527 eine Reißdehnung von über 5% und eine Reißfestigkeit von über 5 MPa aufweist, und der Rest aus filmbildenden Bindemittel, anorganischen Pigmenten und in derartigen Schichten üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen besteht; und das Aufzeichnungsmaterial nach Wärmeeinwirkung auf die Aufzeichnungsschicht und Ausbilden eines zusammenhängenden Filmes aus verschmolzenen oder zusammengesinterten Kunststoffpartikeln nach 1-wöchiger Lagerung bei 30°C in Wasser noch 80% des Durchreißwiderstandes des trockenen Papiers, gemessen nach DIN 53128, aufweist.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerpapier als synthetische Fasern Polyamidfasern, Polyesterfasern, Polyethylenfasern, Viskosefasern oder Mischungen derselben enthält.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufzeichnungsschicht 1-30 Gew.-%

filmbildendes Bindemittel ausgewählt aus Polyvinylacetat, Polyvinylacetat-Copolymere, Styrol/Butadiencopolymere, Styrol/Butadien/Acryl-nitrilcopolymere, Styrol-(Meth)-acrylatecopolymere, (Meth)acrylpolymere, Ethylen/(Meth)-acrylsäure-Copolymere, Ethylen- oder Vinylchloridcopolymerisate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Cellulosederivate oder Mischungen derselben enthält.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Kunststoffpartikel eine mittlere Teilchengröße von 5 µm bis 20 µm aufweisen. 5

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feinteiligen thermoplastischen Kunststoffpartikel aus Polyolefinen, Polyester, Polyamid, Polyurethan, Polyimid, Poly(meth)acrylat oder Polyepoxid ausgewählt sind.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Kunststoffpartikel porös sind. 10

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Kunststoffpartikel aus einem Polyamidcopolymeren sind.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Kunststoffpartikel aus Copolyamid-6 oder Copolyamid-12 sind. 15

9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1–8, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Aufzeichnungsschicht bei Temperaturen von 80–200°C zu einem zusammenhängenden Film verschmelzbar oder zusammensinterbar ist.

10. Verwendung des Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1–9 zum Erzeugen ein- oder mehrfarbiger Tintenstrahlaufzeichnungen, die nach dem Behandeln der bedruckten Aufzeichnungsschicht mit Wärme bei Temperaturen von 80–200°C, vorzugsweise 100–180°C, einen zusammenhängenden Film aus den verschmolzenen oder zusammengesinterten Kunststoffpartikeln aufweist, und die optische Dichte, gemessen nach DIN 4512, der aufgetragenen farbigen Aufzeichnungen der Grundfarben nach einwöchiger Lagerung bei 30°C in Wasser, bezogen auf die Anfangswerte, nach der Wärmebehandlung noch mindestens 90% beträgt. 20

11. Verwendung nach Anspruch 10, für Aufzeichnungen, die zusätzlich zur Wärme an der Oberfläche mit erhöhtem Druck beaufschlagt werden. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -